

16a

<p>91-225720/30</p> <p>BASF AG 19.01.89-DE-901448 (25.07.90) C086-285 C081-27/06 C081-51</p> <p>Emulsion copolymers prodn. useful as impact modifiers for PVC. by two stage followed by two-stage graft copolymerisation using mixts. of styrene diene and acrylic monomers etc.</p> <p>C90-097411 R(BE) DE ES FR GB IT NL SE;</p>	<p>A14 (A18 A60)</p> <p>*EP -379-086-A</p> <p>BADI 19.01.89</p> <p>*EP -379-086-A</p> <p>(A)(4-B1A, 4-C1A, 4-E1, 4-F6A, 7-A2A, 8-M9A, 9-A5A, 10-B3, 10-C3B)</p> <p>(I), (C2) 0-30 wt. % (III), (C3) 0-5 wt. % (IV) and stage 2 - 5-25 wt. % of a mixt. of (C4) 70-100 wt. % 1-12 C alkyl methacrylate (IIIb), (C5) 0-30 wt. % of another monomer (III), (C6) 0-5 wt. % (IV);</p> <p>(C/2): as for C/1, but with (I) replaced by (IIIb) in stage 1, and vice versa in stage 2; and</p> <p>(C/3): stage 1 - as for C/1, but with 0-15 wt. % (IV), and stage 2 - 5-25 wt. % of a mixt. of (C16) 50-90 wt. % (I), (C17) 5-40 wt. % alpha, beta-unsatd. nitrile (monomer VI), (C18) 0-30 wt. % (III), (C19) 0-5 wt. % (IV); (C/4): stage 1 - as for stage 2 in version (C/3), and stage 2 - as for stage 2 in version (C/2).</p> <p>(2). The process as such is claimed, as described above.</p>
<p>USE / ADVANTAGE</p> <p>The copolymers are useful as additives to improve the impact strength of polyvinyl halide resin materials (claimed); thermoplastic PV-halide moulding materials contg. 2-40 wt. % emulsion copolymer are also claimed. The modified PV-halide have good transparency and weathering resistance, and improved impact strength.</p> <p>(B) polymersn. of 15-45 wt. % of a mixt. of (b1) 80-99 wt. % acrylic ester (IIIa), (b2) 0.01-10 wt. % (II) and (b3) 0-10 wt. % (IV), in the presence of the latex obt.d. from stage (A), followed by</p> <p>(C) 2-stage graft copolymerisation with a monomer mixt. (C) in the presence of the latex obt.d. from (B).</p> <p>4 versions of (C) are claimed:</p> <p>(C/1): stage 1 - 5-25 wt. % of a mixt. of (c1) 70-100 wt. %</p>	<p>USE / ADVANTAGE</p> <p>The copolymers are useful as additives to improve the impact strength of polyvinyl halide resin materials (claimed); thermoplastic PV-halide moulding materials contg. 2-40 wt. % emulsion copolymer are also claimed. The modified PV-halide have good transparency and weathering resistance, and improved impact strength.</p> <p>(B) polymersn. of 15-45 wt. % of a mixt. of (b1) 80-99 wt. % acrylic ester (IIIa), (b2) 0.01-10 wt. % (II) and (b3) 0-10 wt. % (IV), in the presence of the latex obt.d. from stage (A), followed by</p> <p>(C) 2-stage graft copolymerisation with a monomer mixt. (C) in the presence of the latex obt.d. from (B).</p> <p>4 versions of (C) are claimed:</p> <p>(C/1): stage 1 - 5-25 wt. % of a mixt. of (c1) 70-100 wt. %</p>

EP-379086-A+

This Page Blank (uspto)

DETAIL (I) is styrene, (II) is isoprene, chloroprene or butadiene, (III) is, e.g. isobutyl acrylate, Me acrylate, MMA or EtMA, (IIIa) is e.g. n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.

(IIIb) is pref. MMA, (IV) is e.g. butanediol diacrylate, butanediol divinyl ether, etc., (V) is e.g. (meth)acrylonitrile, (VI) is pref. acrylonitrile; the usual initiator systems and other conditions for emulsion polymerisation are used.

EXAMPLE

886 g styrene and 18 g butadiene were added in 1 hr. to a mixt. of 3700 g water, 45.2 g 40 wt. % soln. of Na-1-12 C alkylsulphonates, 2.26 g Na pyrophosphate and 2.26 g Na persulphate at 70°C, and the mixt. was polymerised for 30 mins.; 976 g n-butyl acrylate, 27 g water was added and polymerisation was continued for 30 mins.; then a mixt. of 100 g water, 7.3 g Na persulphate and 22.3 g Na alkylsulphonate soln. was added, followed (during 1 hr.) by 400 g MMA and 4.2 g butane-1,4-diol diacrylate; the mixt. was polymerised for 30 mins., and 400 g styrene and 4.2 g butane-1,4-diol diacrylate were then added in 30 mins.; the prod. was aggregated by freezing, and dried.

A mixt. of 90 g PVC (K value 60), 10 g emulsion polymer, 1 g organotin stabiliser and 0.3 g glyceryl dioleate was compounded on a roll mill for 8 mins. at 170°C, then pressed at 180°C and 200 bar to form sheet.
The prod. had impact strength (DIN 53753), 18.0 (-10°C) 31.0 (0°C), 52.0 (23°C) kJ/m²; impact strength (Izod, ISO 180/1A), 17.7 (10%), 56.8 (12.5%), 61.1 (15%) kJ/m². Corresp. results for a prior-art copolymer (styrene/triallyl cyanurate (TC)-Bu acrylate/TC-MMA/TC-styrene) were: 11.0, 26.7, 50.0; 16.2, 19.1, 46.0 kJ/m². (10pp1712PADwgN00/0).

(G) ISR: No Search Report.

This Page Blank (uspto)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 379 086
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90100617.1

(91) Int. Cl.5: C08F 285/00, C08L 27/06,
//(C08L27/06,51:00)

(22) Anmeldetag: 12.01.90

(30) Priorität: 19.01.89 DE 3901448

D-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

(72) Erfinder: Hungenberg, Klaus-Dieter, Dr.
Ortsstrasse 135

(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

D-6943 Birkenau(DE)
Erfinder: Oschmann, Werner, Dr.
Buergermeister-Horlacher-Strasse 44

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38

D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Emulsionscopolymere.

(57) Emulsionscopolymere, erhältlich durch

A. Emulsionspolymerisation von 5 - 50 Gew-% eines Monomerengemischs aus

- a₁) 50 - 99,99 Gew.-% Styrol oder dessen kernsubstituierten Derivaten (Monomere I)
- a₂) 0,01 - 5 Gew.-% eines aliphatischen konjugierten Diens mit bis zu 6 C-Atomen (Monomere II)
- a₃) 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III)

a₄) 0 - 10 Gew-% eines bi- oder polyfunktionellen nicht konjugierten Monomeren (Monomere IV)
a₅) 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (Monomere V) wobei sich die

Gew-% a₁ - a₅) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe A eingesetzten Monomere beziehen,

B. anschließende Polymerisation von 15 - 45 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- b₁) 80 - 99,99 Gew-% eines Acrylsäureesters (Monomere IIIa)
- b₂) 0,01 - 10 Gew.-% eines Monomers II

b₃) 0 - 10 Gew-% eines Monomers IV wobei sich die Gew.-% b₁) - b₃) auf die Gesamtmenge (= 100 %) in Stufe B eingesetzten Monomere beziehen,

C. anschließende zweistufige Ppropfpolymerisation mit

Variante C/1:

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₁) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
- c₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
- c₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₄) 70 - 100 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Methacrylsäure (III b)
- c₅) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
- c₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe oder

Variante C/2:

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₇) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren III b
- c₈) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
- c₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und

EP 0 379 086 A2

EP 0 379 086 A2

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
c₁₀) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
c₁₁) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
c₁₂) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe

oder

Variante C/3:

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
c₁₃) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
c₁₄) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
c₁₅) 0 - 15 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
c₁₆) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
c₁₇) 5 - 40 Gew.-% eines α,β -ungesättigten Nitrils (Monomere VI)
c₁₈) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
c₁₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe

oder

Variante C/4:

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
c₂₀) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
c₂₁) 5 - 40 Gew.-% eines Monomeren V
c₂₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
c₂₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
c₂₄) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
c₂₅) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
c₂₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe,
wobei sich die Gew.-% c₁) - c₂₆) jeweils auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in jeder Stufe eingesetzten Monomere beziehen.

Emulsionscopolymersate

- Die vorliegende Erfindung betrifft Emulsionscopolymersate, erhältlich durch
- A Emulsionspolymerisation von 5 - 50 Gew.-% eines Monomerengemisches aus
- a₁) 50 - 99,99 Gew.-% Styrol oder dessen kernsubstituierten Derivaten (Monomere I)
 - a₂) 0,01 - 5 Gew.-% eines aliphatischen konjugierten Diens mit bis zu 6 C-Atömen (Monomere II)
 - a₃) 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III)
 - a₄) 0 - 10 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen nicht konjugierten Monomeren (Monomere IV)
 - a₅) 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (Monomere V), wobei sich die Gew.-% a₁) - a₅) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe A eingesetzten Monomere beziehen.
- 5 B. anschließende Polymerisation von 15 - 45 Gew.-% eines Monomerengemisches aus
- b₁) 80 - 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters (Monomere IIIa)
 - b₂) 0,01 - 10 Gew.-% eines Monomers II
 - b₃) 0 - 10 Gew.-% eines Monomers IV, wobei sich die Gew.-% b₁) - b₃) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe B eingesetzten Monomere beziehen,
- 10 C. anschließende zweistufige Ppropfpolymerisation mit
- Variante C/1:
- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemisches aus
 - c₁) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₄) 70 - 100 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Methacrylsäure (III b)
 - c₅) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
- 15 oder
- Variante C/2:
- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₇) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren b
 - c₈) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₉) 0 bis 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₀) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₁) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₂) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
- 20 oder
- Variante C/3:
- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₃) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₄) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₄) 0 - 15 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₆) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₇) 5 - 40 Gew.-% eines α,β -ungesättigten Nitrils (Monomere VI)
 - c₁₈) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
- 25 oder
- Variante C/4:
- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₂₀) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂₁) 5 - 40 Gew.-% eines Monomeren V
 - c₂₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₂₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₂₄) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂₅) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

c₂₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe,
wobei sich die Gew.-% C₁) - C₂₆) jeweils auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in jeder Stufe eingesetzten Monomere beziehen.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate, ihre Verwendung als

- 5 Zusatzstoffe zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Vinylhalogenidpolymeren und thermoplastische Formmassen aus Polyvinylhalogeniden, welche die definiionsgemäßen Polymerisate enthalten.

Um die Anwendungsbreite von Vinylhalogenidharzmassen, vor allem von PVC, zu erweitern, werden den Harzen Modifizierungsmittel zugesetzt, die Verbesserungen bezüglich der Transparenz, Witterungsbeständigkeit und Schlagzähigkeit bewirken sollen.

- 10 In der DE-A-24 38 402 und der DE-A-22 49 023 werden als Modifizierungsmittel dreistufige Ppropfpolymeren beschrieben, bei deren Herstellung auf ein Grundgerüst aus Acrylatkautschuk zunächst eine Hülle aus Methylmethacrylat aufgepropft wird, woran sich eine Copolymerisation mit Styrol anschließt.

Die EP 50 848 und die US-A-4 064 197 betreffen dreistufige Ppropfpolymeren, auf deren harten Kern aus Polystyrol zunächst ein Dienkautschuk und anschließend eine Hülle aus Alkylmethacrylat aufgepropft wird.

- 15 Weiterhin sind aus der DE-A-22 44 519, der DE-A-21 30 989, der US-A-3 971 835 und der US-A-4 145 380 Ppropfpolymeren bekannt, bei denen ein Polystyrolkern zunächst von einer Hülle aus Acrylatkautschuk umgeben ist, worauf dann in der dritten Stufe Methylmethacrylat aufgepropft wird.

- 20 In der DE-A-25 57 828 und der US-A-4 128 605 sind als Modifizierungsmittel vierstufige Ppropfpolymeren beschrieben, deren harter Polystyrolkern ebenfalls von einem Acrylatkautschuk umgeben ist, wobei beide Stufen in Gegenwart eines allylgruppenhaltigen Vernetzers polymerisiert werden. Es schließen sich zwei Ppropfstufen an, in denen zuerst Methylmethacrylat und dann Styrol aufgepropft werden.

Alle bisher beschriebenen Ppropfpolymeren sind als Modifizierungsmittel für thermoplastische Formmassen aus Vinylhalogenidharzen zu verwenden. Jedoch weisen die so erhaltenen Formmassen teilweise ein ungünstiges Weißbruchverhalten auf, oder sie lassen hinsichtlich der Schlagzähigkeit zu wünschen übrig.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, diesen Mängeln abzuheften.
Demgemäß wurden die eingangs definierten Emulsionspolymerisate gefunden. Weiterhin wurden die hierdurch definierten Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate gefunden, sowie ihre Verwendung als Modifizierungsmittel in thermoplastischen Formmassen aus Vinylchloridpolymeren.

- 30 Die erfindungsgemäßen Emulsionscopolymere sind über die Stufen A) - C) erhältlich und unterscheiden sich etwas, je nachdem welche Variante von C) angewandt wird.

Die folgenden Vorschriften und Empfehlungen betreffen die einzelnen Stufen.

Stufe A

- 35 Als Monomere I eignen sich vor allem Styrol, sowie dessen ein- oder mehrfach ringsubstituierte Derivate, beispielsweise 4-Methylstyrol. Es ist auch möglich, ein Gemisch verschiedener Monomere I einzusetzen. Die Menge an Monomer I beträgt 50 - 99,99 Gew.-% vorzugsweise 70 - 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren in der Stufe A).

- 40 Geeignete aliphatische konjugierte Diene (Monomere II) sind vorzugsweise solche mit 4 - 6 C-Atomen, beispielsweise Isopren, Chloropren oder Butadien. An Dien werden 0,01 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe A) verwendeten Monomere, eingesetzt.

- 45 Zusätzlich können noch 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III) copolymerisiert werden. Geeignete Monomere III sind beispielsweise i-Butylacrylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat.

- 50 Außerdem können noch 0 - 10 Gew.-% eines nicht konjugierten, bi- oder polyfunktionellen Monomeren IV zugesetzt werden, beispielsweise Acryl- oder Methacrylsäureester mehrwertiger Alkohole wie 1,4-Butandiolacrylat oder Polyvinylether mehrwertiger Alkohole wie Butandioldivinylether.

- Daneben können noch 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere VI copolymerisiert werden, beispielsweise Acrylnitril oder Methacrylnitril.

- 55 Die Polymerisation kann unter den für Emulsionspolymerisationen üblichen Bedingungen der radikalischen Polymerisation durchgeführt werden.

- Als Initiatoren können wasserlösliche thermisch zerfallende Initiatoren oder Redoxsysteme eingesetzt werden. Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren (Radikalstarter) sind beispielsweise Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat. Als Redoxinitiatoren kommen Systeme wie Wasserstoffperoxid-Eisen-II-chlorid oder t-Butylhydroperoxid-Natriumformaldehydsulfoxylat in Betracht.

- Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 - 95, vorzugsweise zwischen 40 - 80 °C.

Als Emulgatoren eignen sich anionische Emulgatoren, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren wie Natriumlaurat oder auch Natriumalkylsulfonate, kationische Emulgatoren wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze mit langketigen Alkyresten oder nicht ionische Emulgatoren, beispielsweise Poly(oxyethylen).

Außerdem können noch Molgewichtsregler zugesetzt werden. Als Molgewichtsregler kommen aliphatische und aromatische Mercaptane wie Thiophenol oder t-Dodecylmercaptan, aber auch Thioester in Betracht.

Man kann die Polymerisation bei 1 - 40, vorzugsweise bei 1 - 20 bar, vornehmen. Es empfiehlt sich, unter einer Stickstoffatmosphäre zu arbeiten.

Vorzugsweise wendet man eine diskontinuierliche Fahrweise an, aber es ist auch möglich, bei kontinuierlicher Fahrweise in einer Rührkesselkaskade zu arbeiten.

Stufe B

15 In Gegenwart der Polymerisationsemulsion der 1. Stufe wird nun ein Acrylat oder eine Mischung verschiedener Acrylate und eine kleine Menge eines konjugierten Diens aufgepropft. Als Acrylate kommen C₁-C₁₂-Alkylester der Acrylsäure in Betracht, beispielsweise n-Butylacrylat, 2-Ethyl-hexylacrylat, sowie weiterhin die Ester von C₂-C₈-Mono- oder Polyglykolmonoethern wie Ethylglykolacrylat oder Methyldiethylglykolacrylat.

20 Die Menge an Acrylat wird so bemessen, daß sie 80 - 99,99, vorzugsweise 90 - 99,5 Gew.-% der Gesamtmenge der in Stufe B eingesetzten Monomere beträgt.

Als aliphatische, konjugierte Diene kommen beispielsweise Isopren, Chloropren oder Butadien in Betracht. Die Menge an Dien beträgt 0,01 - 5, vorzugsweise 1 - 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe B eingesetzten Monomeren.

25 Zusätzlich können 0 - 10 Gew.-% eines Monomers IV copolymerisiert werden, beispielsweise Acryl- oder Methacrylsäureester mehrwertiger Alkohole wie Butandiolidiacrylat oder Trimethylopropantriacrylat.

Im übrigen kann man die Polymerisation unter den in Stufe A geschilderten Bedingungen durchführen.

Das so erhaltene Polymerisat hat eine Giastemperatur von -60 - 0, vorzugsweise von -50 - -10 °C.

30

Stufe C

Anschließend erfolgt eine zweistufige Ppropfpolymerisation in Gegenwart der in Stufe B erhaltenen Polymerisationsemulsion. Dabei können je nach Variante c/1 - c/4 unterschiedliche Monomere bzw. 35 Monomerengemische verwendet werden.

Variante c/1:

40 In der ersten Stufe werden 70 - 100 Gew.-% eines Monomers I mit 0 - 5 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen, nicht konjugierten Monomers IV copolymerisiert.

Als Monomer I kommen vorzugsweise Styrol, oder auch dessen kernsubstituierte Derivate in Betracht.

Zusätzlich können nach 0 - 30 Gew.-% eines Monomers III copolymerisiert werden.

45 In der zweiten Stufe werden 70 - 100 Gew.-% von C₁-C₁₂-Alkylestern der Methacrylsäure (IIIb) und 0 - 5 Gew.-% eines Monomers IV copolymerisiert. Geeignete Methacrylsäureester sind beispielsweise Ethylmethacrylat, vorzugsweise Methylmethacrylat. Als Monomer IV können beispielsweise Butandoldivinylether oder vorzugsweise 1,4-Butandoldiacrylat verwendet werden.

Daneben können noch 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III copolymerisiert werden.

50

Variante c/2:

In dieser Variante werden in der ersten Stufe 70 - 100 Gew.-% eines Methacrylsäureesters (IIIb) und 0 - 5 Gew.-% eines Monomers IV eingesetzt. Geeignete Monomere sind unter c/1, 2. Stufe, beschrieben.

55 Daneben können noch 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III werden copolymerisiert.

In der zweiten Stufe werden 70 - 100 Gew.-% eines Monomers I aufgepropft. Zusätzlich können 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III copolymerisiert werden.

Als Monomere I und IV kommen die unter c/1 beschriebenen in Betracht.

EP 0 379 086 A2

Variante c/3:

in der ersten Stufe werden 70 - 100 Gew.-% eines Monomers I, vorzugsweise Styrol, zugegeben. Zusätzlich können 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV und 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III 5 copolymerisiert werden.

In der zweiten Stufe werden 50 - 90 Gew.-% Monomer I, 5 - 40 Gew.-% eines α,β -ungesättigtes Nitrils (Monomere VI), bevorzugt Acrylnitril, copolymerisiert. Daneben können 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III und 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV copolymerisiert werden.

10

Variante c/4:

In dieser Variante wird die Reihenfolge der unter c/4 beschriebenen Stufen umgekehrt.

Die Polymerisationsstufen können unter den für Stufe (A) geschilderten Bedingungen vorgenommen 15 werden.

Durch die Wahl des Emulgators, seine Konzentration (0,1 - 5 Gew.-%) und die Art der Zugabe der einzelnen Komponenten in den Polymerisationskessel kann die mittlere Teilchengröße so eingestellt werden, daß sie zwischen 50 und 300 nm liegt.

Der Gelgehalt der erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate liegt im Bereich von 80 - 100 %.

20 Die Aufarbeitung der Polymerisationsemulsion erfolgt nach üblichen Verfahren, z.B. durch Koagulation und Trocknung oder durch Sprühtrocknung.

Die Herstellung der Polyvinylhalogenidformmassen kann nach bekannten Verfahren erfolgen.

25 Die thermoplastischen Formmassen können neben den 2 - 40 Gew.-% des erfindungsgemäßen Emulsionscopolymers noch die üblichen Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel oder Farbstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen weisen eine ausgezeichnete Transparenz, Witterungsbeständigkeit und eine verbesserte Schlagzähigkeit auf.

30 Beispiel 1

Ein Gemisch aus 3700 g destilliertem Wasser, 45,2 g einer 40 gew.-%igen Lösung von Natriumsalzen eines Gemisches von C₁-C₁₂-Alkylsulfonaten, 2,26 g Natriumpyrophosphat und 2,26 g Natriumpersulfat wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70 °C erhitzt.

35 Dazu wurden innerhalb einer Stunde 886 g Styrol und 18 g Butadien gegeben. Anschließend wurde noch 30 min lang nachpolymerisiert.

Zu der so erhaltenen Polymerisationsemulsion wurden während einer Zeitspanne von einer Stunde 976 g n-Butylacrylat, 27 g Butadien sowie eine Lösung von 2 g Natriumpersulfat in 200 g destilliertem Wasser 40 zugegeben. Die Polymerisation wurde noch 30 min fortgesetzt, dann wurde die Polymerisationsemulsion mit einem Gemisch aus 100 g destilliertem Wasser, 7,3 g Natriumpersulfat und 22,3 g einer 40 gew.-%igen Lösung von Natriumsalzen eines Gemisches von C₈-C₁₂-Alkylsulfonaten versetzt.

Danach wurden 400 g Methylmethacrylat und 4,2 g 1,4-Butandioldiacrylat innerhalb einer Stunde 45 zugegeben. Anschließend wurde noch 30 min lang nachpolymerisiert, dann wurden 400 g Styrol und 4,2 g 1,4-Butandioldiacrylat innerhalb von 30 min zugegeben.

Die Emulsionscopolymersate wurden durch Gefrierkoagulation und Trocknen gewonnen.
Die Zusammensetzung der Modifizierungsmittel und die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsversuche sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

50 Beispiele 2 und 3

Analog Beispiel 1 wurden weitere Emulsionscopolymersate hergestellt;
Zusammensetzung s. Tabelle.

55

Vergleichsbeispiel

Zusammensetzung s. Tabelle.

Herstellung von thermoplastischen Formmassen

- 5 90 g PVC, K-Wert 60
 10 g Modifizierungsmittel (Bsp. 1, 2, 3)
 1 g Stabilisator (Di-n-octylzinn-bis-thioglycolsäureisooctylester)
 0,3 g Glycerindioleat
- 10 wurden 8 min bei 170 °C in einem Walzwerk gemischt. Die so erhaltenen Mischungen wurden bei 180 °C unter folgenden Bedingungen zu Platten gepräßt:
 3 min vorheizen bei 50 bar
 2 - 3 min pressen bei 200 bar
 3 min kühlen bei 200 bar.
- 15 Die Prüfkörper wurden aus 4 mm dicken Platten gewonnen. Es wurde die Doppel-V-Schlagzähigkeit nach DIN 53 753 und die Schlagzähigkeit nach 10 180/1 A (Izod) bestimmt. Ergebnisse s. Tabelle.
 Die erfindungsgemäßen Formmassen (Bsp. 1, 2, 3) weisen gegenüber dem Vergleichsbeispiel eine deutlich bessere Schlagzähigkeit nach 10 180/1 A auf.
 Bei tieferen Temperaturen wurden auch bei der Doppel-V-Schlagzähigkeit bessere Ergebnisse erzielt.

20

Tabelle

Beispiel	A	B	C	D	Doppel-V			Izod		
	33,5 Gew.-T.	36,5 Gew.-T.	15 Gew.-T.	15 Gew.-T.	DIN 53 753			ISO 180/1A		
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	-10 °C	0 °C	23 °C	10 %	12,5 %	15 %
Vergleichsbeispiel	1 98 S	97 BA	99 MMA	99 S	18,0	31,0	52,0	17,7	56,8	61,1 T
	2 Bu	3 Bu	1 BDAII	1 BDAII	20,0	27,0	44,0	13,1	50,8	66,4 T
	2 98 S	97 BA	99 S	99 MMA	15,0	28,0	50,0	16,1	67,0 T	78,0 T
	2 Bu	1 Bu	1 BDAII	1 BDAII	11,0	26,7	50,0	16,2	19,1	46,0
BA: n-Butylacrylat BDAII: 1,4-Butandioldiacrylat Bu: Butadien MMA: Methylmethacrylat S: Styrol TAc: Triallylcyanurat										

55

Ansprüche

1. Emulsionscopolymerisate, erhältlich durch
 - A. Emulsionspolymerisation von 5 - 50 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - a₁) 50 - 99,99 Gew.-% Styrol oder dessen kernsubstituierten Derivaten (Monomere I)
 - a₂) 0,01 - 5 Gew.-% eines aliphatischen konjugierten Diens mit bis zu 6 C-Atomen (Monomere II)
 - a₃) 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III)
 - a₄) 0 - 10 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen nicht konjugierten Monomeren (Monomere IV)
 - a₅) 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (Monomere V) wobei sich die Gew.-% a₁) - a₅) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe A eingesetzten Monomere beziehen,
 - B. anschließende Polymerisation von 15 - 45 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - b₁) 80 - 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters (Monomere IIIa)
 - b₂) 0,01 - 10 Gew.-% eines Monomers II
 - b₃) 0 - 10 Gew.-% eines Monomers IV wobei sich die Gew.-% b₁) - b₃) auf die Gesamtmenge der in Stufe B eingesetzten Monomere beziehen,
 - C. anschließende zweistufige Ppropfpolymerisation mit
 - Variante C/1:
 - 5- 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₄) 70 - 100 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Methacrylsäure (III b)
 - 25 c₅) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
 - oder
 - Variante C/2:
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₇) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren III b
 - c₈) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₀) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - 35 c₁₁) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₂) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
 - oder
 - Variante C/3:
 - 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₃) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₄) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₅) 0 - 15 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₆) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₇) 5 - 40 Gew.-% eines α, β -ungesättigten Nitrils (Monomere VI)
 - 45 c₁₈) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
 - oder
 - Variante C/4:
 - 50 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₂₀) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂₁) 5 - 40 Gew.-% eines Monomeren VI
 - c₂₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₂₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und 55 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₂₄) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂₅) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₂₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe,

wobei sich die Gew.-% C₁) - C₂₆) jeweils auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in jeder Stufe eingesetzten Monomere beziehen,

in Gegenwart des nach B. erhaltenen Latex.

2. Verfahren zur Herstellung von Emulsionscopolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sie gemäß den in Anspruch 1 genannten Maßnahmen vomimmt.

3. Verwendung der Emulsionscopolymerisate gemäß Anspruch 1 als Zusatzstoffe in Polyvinylhalogenidharzmassen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit.

4. Thermoplastische Formmassen aus Polyvinylhalogeniden, enthaltend 2 bis 40 Gew.-% der Emulsionscopolymerisate gemäß Anspruch 1.

10 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

1. Verfahren zur Herstellung von Emulsionscopolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - A. eine Emulsionspolymerisation mit 5 - 50 Gew.-% eines Monomerengemisches aus
 - a₁) 50 - 99,99 Gew.-% Styrol oder dessen kernsubstituierten Derivaten (Monomere I)
 - a₂) 0,01 - 5 Gew.-% eines aliphatischen konjugierten Diens mit bis zu 6 C-Atomen (Monomere II)
 - a₃) 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III)
 - a₄) 0 - 10 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen nicht konjugierten Monomeren (Monomere IV)
 - a₅) 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (Monomere V) wobei sich die Gew.-% a₁) - a₅) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe A eingesetzten Monomere beziehen, durchführt,
 - B. anschließend in Gegenwart des nach A. erhaltenen Latex 15 - 45 Gew.-% eines Monomerengemisches aus
 - b₁) 80 - 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters (Monomere IIIa)
 - b₂) 0,01 - 10 Gew.-% eines Monomers II
 - b₃) 0 - 10 Gew.-% eines Monomers IV wobei sich die Gew.-% b₁) - b₃) auf die Gesamtmenge der in Stufe B. eingesetzten Monomere beziehen, polymerisiert und
 - C. anschließend eine zweistufige Ppropfpolymerisation mit
- Variante C/1:
- 30 5- 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 35 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₄) 70 - 100 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Methacrylsäure (III b)
 - c₅) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
- oder
- Variante C/2:
- 40 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₇) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren III b
 - c₈) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 45 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₀) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₁) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₂) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe
- oder
- Variante C/3:
- 50 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₃) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₄) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₅) 0 - 15 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und
 - 55 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₆) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₇) 5 - 40 Gew.-% eines α,β -ungesättigten Nitrils (Monomere VI)
 - c₁₈) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe

oder

Variante C/4:

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemisches aus

c₂₀) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I

5 c₂₁) 5 - 40 Gew.-% eines Monomeren VI

c₂₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

c₂₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 1. Stufe und

5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemisches aus

c₂₄) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I

10 c₂₅) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

c₂₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe,

wobei sich die Gew.-% C₁) - C₂₆) jeweils auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in jeder Stufe eingesetzten Monomere beziehen, in Gegenwart des nach B. erhaltenen Latex durchführt.

15 2. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylhalogenidharzmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionscopolymersate gemäß Anspruch 1 als Zusatzstoffe zur Verbesserung der Schlagzähigkeit verwendet.

3. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen aus Polyvinylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 40 Gew.-% der Emulsionscopolymersate gemäß Anspruch 1 verwendet.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 379 086 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90100617.1

(51) Int. Cl. 5: C08F 285/00, C08L 27/06,
//(C08L27/06,51;00:)

(22) Anmeldetag: 12.01.90

(30) Priorität: 19.01.89 DE 3901448

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

(72) Erfinder: Hungenberg, Klaus-Dieter, Dr.
Ortsstrasse 135
W-6943 Birkenau(DE)
Erfinder: Oschmann, Werner, Dr.
Buergermeister-Horlacher-Strasse 44
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 02.01.92 Patentblatt 92/01

(54) Emulsionscopolymerisate.

(57) Emulsionscopolymerisate, erhältlich durch
A. Emulsionspolymerisation von 5 - 50 Gew-% eines
Monomerengemischs aus

- a₁) 50 - 99,99 Gew.-% Styrol oder dessen kern-substituierten Derivaten (Monomere I)
- a₂) 0,01 - 5 Gew.-% eines aliphatischen konjugierten Diens mit bis zu 6 C-Atomen (Monomere II)
- a₃) 0 - 49,99 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure (Monomere III)
- a₄) 0 - 10 Gew.-% eines bi- oder polyfunktionellen nicht konjugierten Monomeren (Monomere IV)
- a₅) 0 - 5 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere (Monomere V)

wobei sich die Gew-% a₁ - a₅) auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in Stufe A eingesetzten Monomere beziehen,

B. anschließende Polymerisation von 15 - 45 Gew-% eines Monomerengemischs aus

- b₁) 80 - 99,99 Gew.-% eines Acrylsäureesters (Monomere IIIa)
- b₂) 0,01 - 10 Gew.-% eines Monomers II
- b₃) 0 - 10 Gew.-% eines Monomers IV

wobei sich die Gew.-% b₁) - b₃) auf die Gesamtmenge (= 100 %) in Stufe B eingesetzten Monomere beziehen,

C. anschließende zweistufige Ppropfpolymerisation

mit

Variante C/1:

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 1. Stufe und

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₄) 70 - 100 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Methacrylsäure (III b)
 - c₅) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV in der 2. Stufe

oder

Variante C/2:

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₇) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren III b
 - c₈) 0 - 30 Gew.-% eines weiteren Monomeren III
 - c₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 1. Stufe und

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₀) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I
 - c₁₁) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
 - c₁₂) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 2. Stufe

oder

Variante C/3:

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus
 - c₁₃) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I

EP 0 379 086 A3

- c₁₄) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III
- c₁₅) 0 - 15 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 1. Stufe und

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₁₆) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I

- c₁₇) 5 - 40 Gew.-% eines α,β -ungesättigten Nitrils

(Monomere VI)

- c₁₈) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

- c₁₉) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 2. Stufe

oder

Variante C/4:

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₂₀) 50 - 90 Gew.-% eines Monomeren I

- c₂₁) 5 - 40 Gew.-% eines Monomeren V

- c₂₂) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

- c₂₃) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 1. Stufe und

- 5 - 25 Gew.-% eines Monomerengemischs aus

- c₂₄) 70 - 100 Gew.-% eines Monomeren I

- c₂₅) 0 - 30 Gew.-% eines Monomeren III

- c₂₆) 0 - 5 Gew.-% eines Monomeren IV

in der 2. Stufe,

wobei sich die Gew.-% C₁) - C₂₆) jeweils auf die Gesamtmenge (= 100 %) der in jeder Stufe eingesetzten Monomere beziehen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 0617

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																								
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)																					
A	US-A-3 458 603 (GRIFFIN ET AL.) * Anspruch 1 * * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 57 * ---	1-3	C08F285/00 C08L27/06 //(C08L27/06, 51: 00)																					
A	FR-A-2 139 458 (GOODRICH) * Ansprüche 1-3 * ---	1-3																						
A	US-A-4 173 600 (KAZUO KISHIDA ET AL.) * Anspruch 1 * ---	1-3																						
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)																								
C08F																								
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"><tr><td>Rechercheort DEN HAAG</td><td>Abschlußdatum der Recherche 31 OKTOBER 1991</td><td>Prüfer MEULEMANS R.A.M.</td></tr><tr><td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td colspan="2">T : der Erfindung zugrunde liegende Theorieien oder Grundsätze</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td colspan="2">E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td colspan="2">D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td colspan="2">L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td colspan="2">& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 31 OKTOBER 1991	Prüfer MEULEMANS R.A.M.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorieien oder Grundsätze		Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 31 OKTOBER 1991	Prüfer MEULEMANS R.A.M.																						
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE																								
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorieien oder Grundsätze																							
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																							
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																							
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																							
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																							

This Page Blank (uspto)